

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-309753

(43)Date of publication of application : 07.11.2000

(51)Int.Cl.

C09D183/06

C09D183/02

H01L 21/312

H01L 21/768

(21)Application number : 11-118951

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 27.04.1999

(72)Inventor : NISHIKAWA MICHINORI

SUGITA HIKARI

YAMADA KINJI

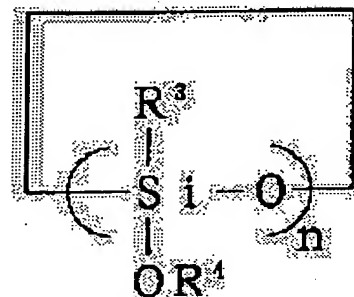
GOTO KOHEI

## (54) COMPOSITION FOR FORMING FILM AND MATERIAL FOR FORMING INSULATION FILM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a composition capable of forming a coating film excellent in resistances to oxygen plasma and cracks and in dielectric properties by incorporating (A) a hydrolyzate of an alkoxy silane and (B) a hydrolyzate of a silane compound comprising an alkoxy cyclosilane and a silane polymer and/or the condensates of ingredients A and B into the same.

**SOLUTION:** This composition contains (A) a hydrolyzate of a compound of the formula:  $R_1aSi(OR_2)_{4-a}$  and (B) a hydrolyzate of a silane compound comprising a compound of the formula and a polymer having repeating units of the formula:  $-Si(OR_5)_2-b(R_6)_bO-$  and/or the condensates of ingredients A and B. In the formulas,  $R_1$  to  $R_6$  are each a monovalent organic group;  $a$  is 0-2;  $b$  is 0-1; and  $n$  is 3-10. These hydrolyzates and/or condensates form a two-dimensional or three-dimensional structure, forming a high-mol.-wt. polyorganosiloxane. When applied to a substrate (e.g. a silicone wafer) and subjected to thermal polycondensation, the composition, containing the polyorganosiloxane, forms a glassy or macromolecular film excellent in adhesiveness.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-309753

(P2000-309753A)

(43)公開日 平成12年11月7日(2000.11.7)

(51)IntCl <sup>1</sup>	識別記号	FI	テラト(参考)
C09D 183/06		C09D 183/06	4J038
183/02		183/02	5F033
H01L 21/312		H01L 21/312	C 5F058
21/768		21/90	Q

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全13頁)

(21)出願番号 特願平11-118951

(22)出願日 平成11年4月27日(1999.4.27)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 西川 通則

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 杉田 光

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74)代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

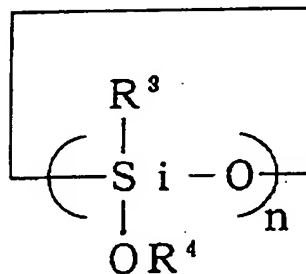
(54)【発明の名称】 膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料

(57)【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜として適当な、酸素プラズマ耐性を有し、しかもクラックが生じ難く、誘電率特性などに優れた膜形成用組成物を提供すること。

【解決手段】  $R^1 \cdot Si(OR^2)_4$  ( $R^1$  および  $R^2$  は1価の有機基を示し、 $a$  は1~2の整数を表す) で表される化合物、ならびに (B) (B-1) 下記(化1) ( $R^3$  および  $R^4$  は1価の有機基を示し、 $n$  は3~10の整数を表す) で表される化合物および/または (B-2)  $-Si(OR^5)_2$  ( $R^5$  および  $R^6$  は1価の有機基を示し、 $b$  は0~1の整数を表す) の繰り返し単位を有するポリマーからなる化合物の、加水分解物および/または縮合物を含有する膜形成用組成物。

【化1】



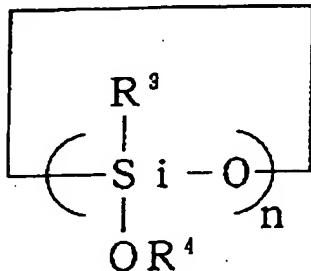
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記一般式 (1) で表される化合物、

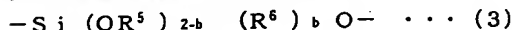


( $R^1$  および  $R^2$  は同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の有機基を示し、 $a$  は 0~2 の整数を表す。) ならびに (B) (B-1) 下記一般式 (2) で表される化合物、および/または

## 【化 1】



( $R^3$  および  $R^4$  は同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の有機基を示し、 $n$  は 3~10 の整数を表す。) および/または (B-2) 下記一般式 (3) で表される繰り返し単位を有するポリマー



( $R^5$  および  $R^6$  は同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の有機基を示し、 $b$  は 0~1 の整数を表す。) からなるシラン化合物の、加水分解物および/または縮合物を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項 2】 (A) 成分 (完全加水分解縮合物換算) 100 重量部に対して、(B) 成分が 1~80 重量部である請求項 1 記載の膜形成用組成物。

【請求項 3】 請求項 1 記載の組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として適当な、良好な酸素プラズマ耐性を有し、しかもクラックが生じ難く、誘電率特性などに優れた膜形成用組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD 法などの真空プロセスにより形成されたシリカ ( $SiO_2$ ) 膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG (Spin on Glass) 膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機 SOG と呼ばれるオルガノポリシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体

素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率でかつクラック耐性に優れた層間絶縁膜材料が求められるようになってきている。

【0003】そこで、特開平 6-181201 号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも 1 個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が 500 以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。

【0004】また、WO96/00758 号公報には、多層配線基板の層間絶縁膜の形成に使用される、アルコキシシラン類、シラン以外の金属アルコキシドおよび有機溶媒などからなる、厚膜塗布が可能で、かつ耐酸素プラズマアッシング性に優れたシリカ系塗布型絶縁膜形成用材料が開示されている。

【0005】さらに、特開平 3-20377 号公報には、電子部品などの表面平坦化、層間絶縁などに有用な酸化物被膜形成用塗布液が開示されている。この酸化物被膜形成用塗布液は、ゲル状物の発生のない均一な塗布液を提供し、また、この塗布液を用いることにより、高温での硬化、酸素プラズマによる処理を行った場合であっても、クラックのない良好な酸化物被膜を得ることを目的としている。そして、その構成は、所定のシラン化合物と、同じく所定のキレート化合物とを有機溶媒の存在化で加水分解し、重合して得られる酸化物被膜形成用塗布液である。

【0006】しかし、上記のようにシラン化合物にチタンやジルコニウムなどの金属キレート化合物を組み合わせた場合、酸素プラズマ耐性、さらに誘電率、クラック耐性などをバランスよく有するものではない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として適当な、酸素プラズマ耐性を有し、しかもクラックが生じ難く、誘電率特性などに優れた膜形成用組成物を提供することを目的とする。

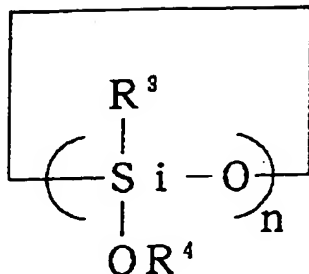
【0008】本発明は、(A) 下記一般式 (1) で表される化合物 (以下「(A) 成分」ともいう)、



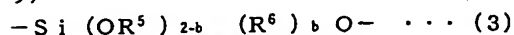
( $R^1$  および  $R^2$  は同一でも異なってもよく、1 価の有機基を示し、 $a$  は 0~2 の整数を表す。) ならびに (B) (B-1) 下記一般式 (2) で表される化合物 (以下「(B-1) 成分」ともいう)、

【0009】

【化2】



【0010】(R³ および R⁴ は同一でも異なっているもよく、それぞれ1価の有機基を示し、nは3～10の整数を表す。) (B-2) 下記一般式(3)の繰り返し単位を有するポリマー (以下「(B-2)成分」ともいう)



(R⁵ および R⁶ は同一でも異なっているもよく、それぞれ1価の有機基を示し、bは0～1の整数を表す。) からなるシラン化合物の、加水分解物および/または縮合物 (以下「加水分解縮合物」ともいう) を含有することを特徴とする膜形成用組成物に関するものである。ここで、(A)成分 (完全加水分解縮合物換算) 100重量部に対して、(B)成分の重量は1～80重量部であることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明は、膜を形成する成分として、(A)成分および(B)成分の加水分解・縮合を行なうことによって、これらの加水分解物および/またはその縮合物 (加水分解縮合物) が二次元～三次元的な構造をとり、高分子量を有するポリオルガノシランが生成するものである。そして、この生成されたポリオルガノシランを含有する本発明の組成物を、浸漬またはスピコート法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布すると、例えば、微細パターン間の溝を十分に埋めることができ、加熱により、有機溶剤の除去と熱縮重合を行なうと、ガラス質または巨大高分子の膜を形成することができる。得られる膜は、密着性が良好で、平坦化に優れ、クラックの発生がない、厚膜の絶縁体を形成することができる。

【0012】ここで、上記加水分解物とは、上記(A)～(B)成分に含まれる R² Oー、R⁴ Oーおよび R⁵ Oー基すべてが加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、上記縮合物は、(A)～(B)成分の加水分解物のシラノール基が縮合して SiーOーSi 結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているも

の混合物などをも包含した概念である。

【0013】以下、本発明に用いられる (A) 成分、

(B) 成分などについて説明し、次いで、本発明の組成物の調製方法について詳述する。

【0014】(A)成分

上記一般式(1)において、1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げるができる。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)においてアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げるができる。

【0015】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*so-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*i*so-プロポキシシラン、メチルトリ-*n*-ブトキシシラン、メチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、メチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-*n*-プロポキシシラン、エチルトリ-*i*so-プロポキシシラン、エチルトリ-*n*-ブトキシシラン、エチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、エチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-*n*-プロポキシシラン、ビニルトリ-*i*so-プロポキシシラン、ビニルトリ-*n*-ブトキシシラン、ビニルトリ-*sec*-ブトキシシラン、ビニルトリ-*tert*-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリ-*n*-プロポキシシラン、*n*-プロピルトリ-*i*so-プロポキシシラン、*n*-プロピルトリ-*n*-ブトキシシラン、*n*-プロピルトリ-*sec*-ブトキシシラン、*n*-プロピルトリ-*tert*-ブトキシシラン、*i*-プロピルトリメトキシシラン、*i*-プロピルトリエトキシシラン、*i*-プロピルトリ-*n*-プロポキシシラン、*i*-プロピルトリ-*i*so-プロポキシシラン、*i*-プロピルトリ-*n*-ブトキシシラン、*i*-プロピルトリ-*sec*-ブトキシシラン、*i*-プロピルトリ-*tert*-ブトキシシラン、*i*-プロピルトリフェノキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラ



90

30

30

40

50

[illegible]

タシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメト  
 キシー1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチルシクロ  
 ヘキサシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサ  
 エトキシ-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチルシ  
 クロヘキサシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘ  
 キサー-n-プロボキシ-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘ  
 キサメチルシクロヘキサシロキサン、1, 3, 5, 7,  
 9, 11-ヘキサー-iso-プロボキシ-1, 3, 5,  
 7, 9, 11-ヘキサメチルシクロヘキサシロキサン、  
 1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサー-n-ブトキシ-  
 1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチルシクロヘキサ  
 シロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサー-se  
 c-ブトキシ-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチ  
 ルシクロヘキサシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11  
 -ヘキサー-tert-ブトキシ-1, 3, 5, 7, 9,  
 11-ヘキサメチルシクロヘキサシロキサン、1, 3,  
 5, 7, 9, 11-ヘキサフェノキシ-1, 3, 5,  
 7, 9, 11-ヘキサメチルシクロヘキサシロキサン、  
 1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメトキシ-1, 3,  
 5, 7, 9, 11-ヘキサビニルシクロヘキサシロキサ  
 ン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサエトキシ-1,  
 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサビニルシクロヘキサシロ  
 キサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサー-n-プロ  
 ボキシ-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサビニルシク  
 ロヘキサシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキ  
 サー-iso-プロボキシ-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘ  
 キサビニルシクロヘキサシロキサン、1, 3, 5,  
 7, 9, 11-ヘキサー-n-ブトキシ-1, 3, 5,  
 7, 9, 11-ヘキサビニルシクロヘキサシロキサン、  
 1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサー-sec-ブトキシ-  
 1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサビニルシクロヘキ  
 サシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサー-t  
 ert-ブトキシ-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサ  
 ビニルシクロヘキサシロキサン、1, 3, 5, 7, 9,  
 11-ヘキサフェノキシ-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘ  
 キサビニルシクロヘキサシロキサン、1, 3, 5,  
 7, 9, 11-ヘキサメトキシ-1, 3, 5, 7, 9,  
 11-ヘキサフェニルシクロヘキサシロキサン、1,  
 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサエトキシ-1, 3, 5,  
 7, 9, 11-ヘキサフェニルシクロヘキサシロキサ  
 ン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサー-n-プロボキ  
 シ-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサフェニルシクロ  
 ヘキサシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサ  
 -iso-プロボキシ-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘ  
 キサフェニルシクロヘキサシロキサン、1, 3, 5,  
 7, 9, 11-ヘキサー-n-ブトキシ-1, 3, 5,  
 7, 9, 11-ヘキサフェニルシクロヘキサシロキサ  
 ン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサー-sec-ブト  
 キシー1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサフェニルシク  
 ロヘキサシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキ

サー-tert-ブトキシ-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘ  
 キサフェニルシクロヘキサシロキサン、1, 3, 5,  
 7, 9, 11-ヘキサフェノキシ-1, 3, 5, 7,  
 9, 11-ヘキサフェニルシクロヘキサシロキサンなど  
 を挙げることができる。

【0018】これらのうち、好ましくは、1, 3, 5,  
 7-テトラメトキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシ  
 クロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラエトキ  
 シ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキ  
 10 サン、1, 3, 5, 7-テトラ-n-プロボキシ-1,  
 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、  
 1, 3, 5, 7-テトラ-iso-プロボキシ-1,  
 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、  
 1, 3, 5, 7-テトラ-n-ブトキシ-1, 3, 5,  
 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3,  
 5, 7-テトラ-sec-ブトキシ-1, 3, 5, 7-テ  
 トラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-  
 テトラ-tert-ブトキシ-1, 3, 5, 7-テト  
 ラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テ  
 20 トラフェノキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロ  
 テトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメトキシ-  
 1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロキサ  
 ン、1, 3, 5, 7-テトラエトキシ-1, 3, 5, 7-  
 テトラフェニルシクロテトラシロキサン、1, 3,  
 5, 7-テトラ-n-プロボキシ-1, 3, 5, 7-テ  
 トラフェニルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-  
 テトラ-iso-プロボキシ-1, 3, 5, 7-テト  
 ラフェニルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-  
 テトラ-n-ブトキシ-1, 3, 5, 7-テトラフェニ  
 ルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラ-  
 30 sec-ブトキシ-1, 3, 5, 7-テトラフェニルシ  
 クロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラ-ter  
 t-ブトキシ-1, 3, 5, 7-テトラフェニルシク  
 ロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラフェノキ  
 シ-1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロ  
 キサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメトキシ-1,  
 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサ  
 ン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタエトキシ-1, 3,  
 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、  
 40 1, 3, 5, 7, 9-ペンタ-n-プロボキシ-1,  
 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサ  
 ン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタ-iso-プロボキシ-  
 1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロ  
 キサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタ-n-ブトキシ-  
 1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキ  
 50 シロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタ-sec-ブトキシ-  
 1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロ  
 キサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタ-tert-ブト  
 キシー1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタ  
 シロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタフェノキシ-

1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメトキシ-  
1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサフェニルシクロヘキサシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサエトキシ-  
1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサフェニルシクロヘキサシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサ-  
n-プロポキシ-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサフェニルシクロヘキサシロキサン、1, 3, 5, 7,  
9, 11-ヘキサ-iso-プロポキシ-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサフェニルシクロヘキサシロキサン、  
1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサ-n-ブトキシ-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサフェニルシクロヘキサシロキサン、  
1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサ-tert-ブトキシ-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサフェニルシクロヘキサシロキサン、  
1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサフェノキシ-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサフェニルシクロヘキサシロキサンが挙げられる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0019】(B-2)成分；上記一般式(3)において、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(3)で表されるポリマーの具体例としては、例えば、ポリメチルメトキシシロキサン、ポリメチルエトキシシロキサン、ポリメチル-n-プロポキシシロキサン、ポリメチル-iso-プロポキシシロキサン、ポリメチル-n-ブトキシシロキサン、ポリメチル-tert-ブトキシシロキサン、ポリメチルフェノキシシロキサン、ポリビニルメトキシシロキサン、ポリビニルエトキシシロキサン、ポリビニル-n-プロポキシシロキサン、ポリビニル-iso-プロポキシシロキサン、ポリビニル-n-ブトキシシロキサン、ポリビニル-tert-ブトキシシロキサン、ポリビニルフェノキシシロキサン、ポリフェニルメトキシシロキサン、ポリフェニルエトキシシロキサン、ポリフェニル-n-プロポキシシロキサン、ポリフェニル-iso-プロポキシシロキサン、ポリフェニル-n-ブトキシシロキサン、ポリフェニル-tert-ブトキシシロキサン、ポリフェニルフェノキシシロキサン、ポリジメトキシシロキサン、ポリジエトキシシロキサン、ポリジ-n-プロポキシシロキサン、ポリジ-iso-プロポキシシロキサン、ポリジ-n-ブトキシシロキサン、ポリジ-tert-ブトキシシロキサン、ポリジフェノキシシロキサンなどを挙げることができる。

【0020】これらのうち、好ましくは、ポリメチルメ

トキシシロキサン、ポリメチルエトキシシロキサン、ポリメチル-n-プロポキシシロキサン、ポリメチル-iso-プロポキシシロキサン、ポリメチル-n-ブトキシシロキサン、ポリメチル-tert-ブトキシシロキサン、ポリメチルフェノキシシロキサン、ポリジメトキシシロキサン、ポリジエトキシシロキサン、ポリジ-n-プロポキシシロキサン、ポリジ-iso-プロポキシシロキサン、ポリジ-n-ブトキシシロキサン、ポリジ-tert-ブトキシシロキサン、ポリジフェノキシシロキサンが挙げられる。この際、一般式(3)の繰返し単位を有するポリマーの分子量としては、ポリスチレン換算の重量平均分子量で、300~200,000、好ましくは300~100,000である。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0021】上記(A)成分ならびに(B)成分を加水分解、縮合させる際に、 $R^2$  O-,  $R^4$  O-および $R^5$  O-で表される基1モル当たり、0.25~3モルの水を用いることが好ましく、0.3~2.5モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.25~3モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下する恐れがなく、また、膜形成用組成物の保存安定性が低下する恐れが少ないためである。

【0022】また、(A)成分ならびに(B)成分を加水分解、縮合させる際には、触媒を使用してもよい。この際に使用する触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができる。金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-iso-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-tert-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-iso-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-tert-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-iso-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-tert-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリ



エトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、ト  
 リー $n$ -プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート)  
 チタン、トリ- $i$ -プロポキシ・モノ (エチルアセトア  
 セテート) チタン、トリ- $n$ -ブトキシ・モノ (エチル  
 アセトアセテート) チタン、トリ- $sec$ -ブトキシ・  
 モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ- $t$ -ブ  
 トキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、ジエ  
 トキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-  
 $n$ -プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタ  
 ン、ジ- $i$ -プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテ  
 ート) チタン、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス (エチルアセトア  
 セテート) チタン、ジ- $sec$ -ブトキシ・ビス (エチ  
 ルアセトアセテート) チタン、ジ- $t$ -ブトキシ・ビス  
 (エチルアセトアセテート) チタン、モノエトキシ・ト  
 リス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ- $n$ -ブ  
 ロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、  
 モノ- $i$ -プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテ  
 ート) チタン、モノ- $n$ -ブトキシ・トリス (エチルアセ  
 トアセテート) チタン、モノ- $sec$ -ブトキシ・トリス  
 (エチルアセトアセテート) チタン、モノ- $t$ -ブト  
 キシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、テト  
 ラキス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ (アセ  
 チルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート)  
 チタン、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルア  
 セトアセテート) チタン、トリス (アセチルアセトナ  
 ート) モノ (エチルアセトアセテート) チタンなどのチタ  
 ンキレート化合物; トリエトキシ・モノ (アセチルアセ  
 トナート) ジルコニウム、トリ- $n$ -プロポキシ・モノ  
 (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ- $i$ -ブ  
 ロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウ  
 ム、トリ- $n$ -ブトキシ・モノ (アセチルアセトナ  
 ート) ジルコニウム、トリ- $sec$ -ブトキシ・モノ (ア  
 セチルアセトナート) ジルコニウム、トリ- $t$ -ブトキ  
 シ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジエ  
 トキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、  
 ジ- $n$ -プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジ  
 ルコニウム、ジ- $i$ -プロポキシ・ビス (アセチルアセ  
 トナート) ジルコニウム、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス (ア  
 セチルアセトナート) ジルコニウム、ジ- $sec$ -ブト  
 キシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ  
 - $t$ -ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコ  
 ニウム、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナ  
 ート) ジルコニウム、モノ- $n$ -プロポキシ・トリス (ア  
 セチルアセトナート) ジルコニウム、モノ- $i$ -プロポ  
 キシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、  
 モノ- $n$ -ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート)  
 ジルコニウム、モノ- $sec$ -ブトキシ・トリス (アセ  
 チルアセトナート) ジルコニウム、モノ- $t$ -ブトキシ  
 ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テト  
 ラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリエ

トキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウ  
 ム、トリ- $n$ -プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテ  
 ート) ジルコニウム、トリ- $i$ -プロポキシ・モノ (エ  
 チルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ- $n$ -ブト  
 キシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、  
 トリ- $sec$ -ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテ  
 ート) ジルコニウム、トリ- $t$ -ブトキシ・モノ (エチル  
 アセトアセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス  
 (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ- $n$ -ブ  
 ロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウ  
 ム、ジ- $i$ -プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテ  
 ート) ジルコニウム、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス (エチルア  
 セトアセテート) ジルコニウム、ジ- $sec$ -ブトキシ  
 ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-  
 $t$ -ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコ  
 ニウム、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテ  
 ート) ジルコニウム、モノ- $n$ -プロポキシ・トリス (エ  
 チルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ- $i$ -プロ  
 ポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウ  
 ム、モノ- $n$ -ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテ  
 ート) ジルコニウム、モノ- $sec$ -ブトキシ・トリス  
 (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ- $t$ -  
 ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニ  
 ユム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニ  
 ユム、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルア  
 セトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセト  
 ナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウ  
 ム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセ  
 トアセテート) ジルコニウムなどのジルコニウムキレ  
 ート化合物; トリス (アセチルアセトナート) アルミニウ  
 ム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウムな  
 どのアルミニウムキレート化合物; などを挙げることが  
 できる。

【0023】有機酸としては、例えば、酢酸、プロピ  
 オン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン  
 酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレ  
 イン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没  
 食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、  
 2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リ  
 ノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、 $p$ -  
 アミノ安息香酸、 $p$ -トルエンスルホン酸、ベンゼンス  
 ルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロ  
 ロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン  
 酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げ  
 ることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝  
 酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。

【0024】有機塩基としては、例えば、ピリジン、ピ  
 ロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリ  
 ン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノ  
 ールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノ

ールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビスクロオクラン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドなどを挙げることができる。無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げることができる。

【0025】これら触媒のうち、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、より好ましくはチタンキレート化合物、有機酸を挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0026】上記触媒の使用量は、(A)成分および(B)成分の合計量100重量部に対して、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~10重量部の範囲である。

【0027】本発明の膜形成用組成物は、(A)成分ならびに(B)成分の加水分解物および/または縮合物を有機溶剤に溶解または分散してなる。本発明に使用する有機溶剤としては、例えば、*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、*i*-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、*i*-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-*i*-プロピルベンゼン、*n*-アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、ヘプタノール-3、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾールなどのモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4, 2-メチルペンタンジオール-2, 4, ヘキサンジオール-2, 5, ヘプタンジオール-2, 4, 2-エチルヘキサンジオール-1, 3, ジエチ

レングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチンなどのケトン系溶媒；エチルエーテル、*i*-プロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、*n*-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチrolakton、 $\gamma$ -バレロラクトン、酢酸-*n*-プロピル、酢酸-*i*-プロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸-*i*-ブチル、酢酸-*sec*-ブチル、酢酸-*n*-ペンチル、酢酸-*sec*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸-*n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコー

ルモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノ  
 プロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチ  
 ルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエ  
 ーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエー  
 テル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、  
 プロピオン酸エチル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピ  
 オン酸*i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-  
 ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル、  
 乳酸*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチ  
 ル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；*N*-メチ  
 ルホルムアミド、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、*N*、  
*N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチル  
 アセトアミド、*N*、*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メ  
 チルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドンなどの含  
 窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェ  
 ン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、  
 スルホラン、1，3-プロパンスルホンなどの含硫黄系  
 溶媒などを挙げることができる。これらは1種あるいは  
 2種以上を混合して使用することができる。

【0028】本発明の膜形成用組成物は、上記の有機溶  
 剤を含有するが、(A)成分ならびに(B)成分を加水  
 分解および/または縮合する際に同様な溶剤を使用す  
 ることができる。

【0029】具体的には、(A)成分ならびに(B)成  
 分を溶解させた有機溶剤中に水を断続的あるいは連続  
 的に添加する。この際、触媒は、有機溶剤中に予め添  
 加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるい  
 は分散させておいてもよい。この際の反応温度として  
 は、通常、0~100℃、好ましくは15~80℃である。

【0030】また、膜形成用組成物を構成するにあ  
 たり、組成物中の沸点100℃以下のアルコールの含  
 量が、20重量%以下、特に5重量%以下であることが  
 好ましい。沸点100℃以下のアルコールは、上記(A)  
 成分ならびに(B)成分の加水分解および/またはその  
 縮合の際に生じる場合があり、その含量が20重量%  
 以下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留など  
 により除去することが好ましい。

【0031】本発明の膜形成用組成物における(A)  
 成分と(B)成分の使用割合は、(A)成分(完全加水  
 分解縮合物換算)100重量部に対して、(B)成分が  
 1~80重量部、より好ましくは1~60重量部であ  
 る。(B)成分の使用割合が1~80重量部であるとク  
 ラック耐性および組成物の保存安定性がより良好と  
 なる。なお、本発明において完全加水分解縮合物とは、化  
 合物(1)中のOR<sup>2</sup>で表される基が100%加水分解  
 してOH基となり、完全に縮合したものを示す。

【0032】本発明の膜形成用組成物は、さらに下  
 記のような成分を添加してもよい。

#### 【0033】β-ジケトン

β-ジケトンとしては、アセチルアセトン、2，4-ヘ

キサシジオン、2，4-ヘプタンジオン、3，5-ヘ  
 タンジオン、2，4-オクタンジオン、3，5-オク  
 タンジオン、2，4-ノナンジオン、3，5-ノナンジ  
 オン、5-メチル-2，4-ヘキサシジオン、2，2，  
 6，6-テトラメチル-3，5-ヘプタンジオン、1，  
 1，1，5，5，5-ヘキサフルオロ-2，4-ヘプ  
 タンジオンなどの1種または2種以上である。本発明に  
 おいて、膜形成用組成物中のβ-ジケトン含有量は、全溶  
 剤の1~50重量%、好ましくは3~30重量%とする  
 ことが好ましい。このような範囲でβ-ジケトンを添加  
 すれば、一定の保存安定性が得られるとともに、膜形  
 成用組成物の塗膜均一性などの特性が低下するおそれ  
 がない。

#### 【0034】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイ  
 状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面  
 活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリ  
 カとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を上記親水性有機溶  
 媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30  
 μm、好ましくは10~20μm、固形分濃度が10~4  
 0重量%程度のものである。このような、コロイド状シ  
 リカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノ  
 ールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触  
 媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロ  
 イド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアル  
 ミナゾル520、同100、同200；川研ファインケ  
 ミカル(株)製のアルミナクリアゾル、アルミナゾル  
 10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとして  
 は、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化  
 合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重  
 合体、(メタ)アクリレート化合物、芳香族ビニル化  
 合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリ  
 アリレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキ  
 サジアゾール、フッ素系重合体などを挙げることができ  
 る。界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性  
 剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両  
 性界面活性剤などが挙げられ、さらに、シリコーン系  
 界面活性剤、ポリアルキレンオキサイド系界面活性剤、含  
 フッ素界面活性剤などを挙げることができる。

#### 【0035】膜形成用組成物の調製方法

本発明の膜形成用組成物を調製するに際しては、上記  
 のように、溶媒中、(A)成分ならびに(B)成分を混合  
 して、水を連続的または断続的に添加して、加水分解  
 し、縮合すればよく、特に限定されない。しかしなが  
 ら、上記金属キレート化合物とβ-ジケトン類を使用す  
 る場合には、組成物を調製後、最後にβ-ジケトンを添  
 加する方法が採用される。

【0036】本発明の組成物の調製法の実例として  
 は、下記①~⑥の方法などを挙げることができる。

① (A)成分ならびに(B)成分と、必要量の有機溶剤

および金属キレート化合物らなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、得られる組成物にβ-ジケトンを添加し、反応液中の低沸点アルコール成分を除去する方法。

② (A) 成分および (B) 成分と、必要量の有機溶剤および触媒からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、反応液中の低沸点アルコール成分を除去する方法。

③ (A) 成分および (B) 成分と、必要量の有機溶剤および触媒からなる混合物に、水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行なったのち、得られる組成物に、β-ジケトンを添加し、反応液中の低沸点アルコール成分を除去する方法。

④ (A) 成分および (B) 成分と、必要量の有機溶剤および触媒からなる混合物に、水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行なったのち、反応液中の低沸点アルコール成分を除去する方法。

⑤ (A) 成分および (B) 成分をそれぞれ別の反応容器中で、有機溶剤および触媒の存在下、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、反応液中の低沸点アルコール成分を除去し、それぞれの加水分解・縮合物を混合する方法。

⑥ (A) 成分および (B) 成分をそれぞれ別の反応容器中で、有機溶剤および触媒の存在下、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、得られる組成物に、β-ジケトンを添加し、反応液中の低沸点アルコール成分を除去し、それぞれの加水分解・縮合物を混合する方法。

【0037】このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。また、このようにして得られる組成物中の全ポリオルガノシラン成分〔(A)成分ならびに(B)成分の加水分解物および/または縮合物〕の重量平均分子量は、通常、1,000~120,000、好ましくは1,200~100,000程度である。

【0038】このようにして得られる本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO<sub>2</sub>ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0039】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~1.5μm程度、2回塗りで厚さ0.1~3μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80~600℃程度の温度で、通常、5~240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットブ

レート、オープン、ファーンズなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

【0040】このようにして得られる層間絶縁膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

#### 【0041】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

#### 【0042】重量平均分子量 (M<sub>w</sub>)

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分解縮合物1gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウォーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム (モデル150-C ALC/GPC)

カラム：昭和電工 (株) 製のSHODEX A-80M (長さ50cm)

測定温度：40℃

流速：1cc/分

#### 【0043】酸素プラズマアッシング耐性

8インチシリコンウエハ上に、スピコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5分間、200℃で5分間基板を乾燥し、さらに380℃の真空オーブン中で60分基板を焼成した。得られた塗膜における有機基の吸収強度を、フーリエ変換型赤外分光光度計 (FT-IR) (日本電子 (株) 製、JIR-5500) を用いて測定した。次いで、パレル型酸素プラズマアッシング装置を用い、この塗膜に対して、1torr、800W、500Sccmの条件で、20分間、酸素プラズマ処理を行った。次いで、酸素プラズマ処理後の塗膜における有機基の1,270cm<sup>-1</sup>付近のSiに結合したメチル基の変角振動の強度を、上記FT-IRを用いて測定した。このようにして測定した強度の変化から、以下の基準で、酸素プラズマアッシング性を評価した。

○：有機基の吸収強度の変化が40%未満

△：有機基の吸収強度の変化が40%以上60%未満

×：有機基の吸収強度の変化が60%以上

#### 【0044】耐クラック性

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5分間、200℃で5分間基板を乾燥し、さらに380℃の真空オーブン中で60分基板を焼成した。得られた塗膜の外観を35万ルクスの表面観察用ランプで観察し、下記基準で評価した。

○：塗膜表面にクラックが認められない。

×：塗膜表面にクラックが認められる。

#### 【0045】誘電率

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5分間、200℃で5分間基板を乾燥し、さらに380℃の真空オーブン中で60分基板を焼成した。得られた基板上にアルミニウムを蒸着し、誘電率評価用基板を作製した。誘電率は、横川・ヒューレットパッカード(株)製のHP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメーターを用いて、10kHzにおける容量値から算出した。

#### 【0046】合成例1

1, 3, 5, 7-テトラエトキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン26.0gをプロピレングリコールモノメチルエーテル170gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を60℃に安定させた。次に、マレイン酸4.4gを溶解させたイオン交換水64gとメチルトリメトキシシラン135.7gと同時に1時間かけて溶液に添加した。その後、60℃で3時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液にプロピレングリコールモノメチルエーテル215g添加し、50℃で反応液からメタノールおよびエタノールを含む溶液を215gエバポレーションで除去し、反応液(A-1)を得た。このようにして得られた加水分解縮合物の重量平均分子量は、3,600であった。

#### 【0047】合成例2

メチルトリメトキシシラン305.4gとポリスチレン換算重量平均分子量約2,000のポリジエトキシシロキサン6.4gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル143gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を60℃に安定させた。次に、マロン酸4.4gを溶解させたイオン交換水70gを1時間かけて溶液に添加した。その後、60℃で2時間反応

させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル482g添加し、50℃で反応液からメタノールとエタノールを含む溶液を482gエバポレーションで除去し、反応液(A-2)を得た。このようにして得られた加水分解縮合物の重量平均分子量は、5,400であった。

#### 【0048】合成例3

メチルトリメトキシシラン305.4gとポリスチレン換算重量平均分子量約2,000のポリジエトキシシロキサン6.4gとジイソプロポキシチタンビスエチルアセチルアセテート1.1gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル143gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を60℃に安定させた。次に、イオン交換水70gを1時間かけて溶液に添加した。その後、60℃で2時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル482g添加し、50℃で反応液からメタノールとエタノールを含む溶液を482gエバポレーションで除去し、反応液(A-3)を得た。このようにして得られた加水分解縮合物の重量平均分子量は、5,100であった。

#### 【0049】合成例4

合成例3において、ポリスチレン換算重量平均分子量約2,000のポリジエトキシシロキサンを添加しなかったこと以外は、合成例3と同様にして、反応液(B-1)を得た。このようにして得られた加水分解縮合物の重量平均分子量は、3,500であった。

#### 【0050】実施例1

合成例1で得られた反応液(A-1)を0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い、スピンコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の酸素プラズマエッチング耐性を評価したところ、有機基の吸収強度の変化は22%と良好であった。塗膜の膜厚を変えてクラックの発生しない最大膜厚を評価したところ、1,750nmと優れたクラック耐性を示した。また、塗膜の誘電率を評価したところ、2.68と非常に低い誘電率を示した。

#### 【0051】実施例2～3

合成例2および3で得られた反応液(A-2)および(A-3)を使用した以外は、実施例1と同様に塗膜を評価した。評価結果を表1に示す。

#### 【0052】

#### 【表1】

23

24

		反応液	酸素プラズマ アッシング耐性 (%)	耐クラック性	クラック 限界膜厚 (nm)	誘電率
実施例1	(A-1)	○ (22)	○	1,750	2.68	
実施例2	(A-2)	○ (19)	○	1,800	2.75	
実施例3	(A-3)	○ (25)	○	1,550	2.72	

## 【0053】比較例1

合成例4で得られた反応液(B-1)を使用した以外は、実施例1と同様に塗膜の評価を行った。塗膜の誘電率は2.63と良好であったが、酸素プラズマアッシング耐性は43%、得られた塗膜のクラック限界膜厚は950nmと劣るものであった。

## 【0054】

【発明の効果】本発明によれば、特定のアルコキシシランの加水分解物および/またはその縮合物を含有させることにより、塗膜の酸素プラズマアッシング耐性、クラック耐性、誘電率特性などのバランスに優れた膜形成用組成物(層間絶縁膜用材料)を提供することが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 山田 欣司  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内  
(72)発明者 後藤 幸平  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4J038 DL051 DL052 JC32 NA11  
NA12 NA17 NA21  
5F033 QQ74 RR25 SS22 WW04 XX17  
XX24  
5F058 AA02 AA10 AC03 AC06 AD01  
AD05 AF04 AG01 AG04 AH01  
AH02